

Zacznijmy od ogólnego hamiltonianu elektronowego dla cząsteczki chemicznej w przybliżeniu Born-Oppenheimera (H_0 w „BO.pdf”). Nie przejmujemy się na razie członem oddziaływania elektrostatycznego jąder (w przybliżeniu BO jest to po prostu stała). Człony zależne od współrzędnych tylko jednego (i -tego) elektronu zbierzmy dla prostej jako $\hat{h}(i)$.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\sum_i \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \sum_a \sum_i \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}$$

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_i \langle \psi | \hat{h}(i) | \psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \psi | \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle$$

Zobaczmy, co stanie się, gdy jako ψ wstawimy tu wyznacznik dwuelektronowy (porównaj ze „Slater.pdf”). Na początek rozważmy wartości oczekiwane $\hat{h}(i)$.

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{h}(1) | \psi \rangle &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) - \chi_1^*(\vec{x}_2) \chi_2^*(\vec{x}_1)] \\ &\quad \times \hat{h}(1) \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1)] \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \left[\chi_1^*(\vec{x}_1) \hat{h}(1) \chi_1(\vec{x}_1) |\chi_2(\vec{x}_2)|^2 + |\chi_1(\vec{x}_2)|^2 \chi_2^*(\vec{x}_1) \hat{h}(1) \chi_2(\vec{x}_1) \right. \\ &\quad \left. - \chi_1^*(\vec{x}_1) \hat{h}(1) \chi_2(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) \chi_1(\vec{x}_2) - \chi_1^*(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_2) \chi_2^*(\vec{x}_1) \hat{h}(1) \chi_1(\vec{x}_1) \right] \equiv\end{aligned}$$

Okazuje się, że po wyciąkowaniu po \vec{x}_2 niebieskie człony znikają (ze względu na ortogonalność spinorbitali χ_1 i χ_2). Dostajemy:

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{h}(1) | \psi \rangle &= \frac{1}{2} \int d\vec{x}_1 \left[\chi_1^*(\vec{x}_1) \hat{h}(1) \chi_1(\vec{x}_1) + \chi_2^*(\vec{x}_1) \hat{h}(1) \chi_2(\vec{x}_1) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | \hat{h} | \chi_2 \rangle \right] = \frac{1}{2} \left[\langle 1 | \hat{h} | 1 \rangle + \langle 2 | \hat{h} | 2 \rangle \right]\end{aligned}$$

Dla operatora $\hat{h}(2)$ dostaniemy identyczny wkład, co w końcowej sumie usunie nam $\frac{1}{2}$.
Dla operatora dwuelektronowego:

$$\begin{aligned}\langle \psi | \frac{1}{r_{12}} | \psi \rangle &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) - \chi_1^*(\vec{x}_2) \chi_2^*(\vec{x}_1) \right] \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1) \right] \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \left[\frac{1}{r_{12}} |\chi_1(\vec{x}_1)|^2 |\chi_2(\vec{x}_2)|^2 + \frac{1}{r_{12}} |\chi_1(\vec{x}_2)|^2 |\chi_2(\vec{x}_1)|^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{r_{12}} \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) \chi_1(\vec{x}_2) - \frac{1}{r_{12}} \chi_1^*(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_2) \chi_2^*(\vec{x}_1) \chi_1(\vec{x}_1) \right]\end{aligned}$$

Tutaj, ze względu na r_{12} zależne od współrzędnych obydwu elektronów, nie zadziała poprzednia sztuczka. Za to możemy zauważyć, że r_{12} , jako odległość (liczba, nie wektor), jest niezmiennicze względem zamiany elektronów 1 i 2. Po tej zamianie okazuje się, że czerwone wyrazy są sobie równe, podobnie jak niebieskie. Zatem:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \frac{1}{r_{12}} | \psi \rangle &= \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \left[\frac{1}{r_{12}} |\chi_1(\vec{x}_1)|^2 |\chi_2(\vec{x}_2)|^2 - \frac{1}{r_{12}} \chi_1^*(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_1) \chi_2^*(\vec{x}_2) \chi_1(\vec{x}_2) \right] \\ &= \langle \chi_1 \chi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \chi_1 \chi_2 \rangle - \langle \chi_1 \chi_2 | \frac{1}{r_{12}} | \chi_2 \chi_1 \rangle = \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle \end{aligned}$$

Ostatecznie, dla ogólnego przypadku wieloelektronowego (i funkcji w postaci wyznacznika Slatera), wyrażenie na wartość oczekiwaną energii jest następujące:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \sum_i \langle \psi | \hat{h}(i) | \psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \langle \psi | \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle \\ &= \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{b \neq a} (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \\ &= \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{b^\dagger} (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle) \\ &= \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \langle ab || ab \rangle^{\dagger\dagger} \end{aligned}$$

[†] Nie musimy wyłączać a z sumy, ponieważ w sposób oczywisty $\langle aa | aa \rangle - \langle aa | aa \rangle = 0$

^{††} Gdzie $\langle ab || ab \rangle$ jest po prostu konwencją skróconego zapisu całek z wiersza wyżej

Równanie Hartree-Focka jest niczym innym, niż równaniem na najbardziej optymalne ortonormalne spinorbitale χ_a , z których mamy zbudować wyznacznik ψ . Aby je otrzymać, zastosujemy do wyżej zapisanego hamiltonianu metodę nieoznaczonych mnożników Lagrange'a. Więzyem jest ortonormalność spinorbitali... a w zasadzie *więzami* - mamy warunek dla każdej pary spinorbitali.

$$f[\{\chi_a\}] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle)$$

$$g_{ab}[\chi_a, \chi_b] = \langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta(a, b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}[\{\chi_a\}] &= \sum_a \langle \chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle \chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \\ &\quad - \sum_a \sum_b \lambda_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta(a, b)) \end{aligned}$$

UWAGA: $\delta(a, b)$ oznacza tu deltę Kroneckera, symbol δf oznaczać będzie z kolei wariację f .

Wariacja lagranżjanu:

$$\delta\mathcal{L} = \delta f[\{\chi_a\}] - \sum_a \sum_b \lambda_{ab} \delta g_{ab}[\chi_a, \chi_b]$$

$$\delta f[\{\chi_a\}] = \sum_a \langle \delta\chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_a \sum_b (\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) + C_f^*$$

$$\delta g_{ab}[\chi_a, \chi_b] = \sum_a \sum_b \lambda_{ab} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + C_g^*$$

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} &= \sum_a \langle \delta\chi_a | \hat{h} | \chi_a \rangle + \sum_a \sum_b (\langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a \rangle) \\ &\quad - \sum_a \sum_b \lambda_{ab} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle + C_{\mathcal{L}}^* = 0 \end{aligned}$$

UWAGA! Poprzez C_i^* oznaczone są sprzężenia zespolone pozostałej części danego wyrażenia. Nie wnoszą one nic istotnego do rozważania, toteż traktujemy je tu nieco „po macoszemu” (patrz: końcówka pliku „Lagrange.pdf”). Ponadto zwróćmy uwagę na to, że w powyższych wzorach występuje wariacja tylko jednej z funkcji w całkach dwuelektronowych. Mogliśmy to uczynić, bo wskaźniki a i b przebiegają ten sam zakres (wszystkie spinorbitale), więc wariowanie drugiej funkcji po wysumowaniu prowadzi do takiego samego wyrażenia (co kasuje nam $\frac{1}{2}$ we wzorze)!

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} &= \sum_a \int d\vec{x}_1 \delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \hat{h}\chi_a(\vec{x}_1) + \sum_a \sum_b \int d\vec{x}_1 \int d\vec{x}_2 \left(\delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \right. \\
&\quad \left. - \delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2) \right) - \sum_a \sum_b \lambda_{ab} \int d\vec{x}_1 \delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_1) + C_{\mathcal{L}}^* \\
&= \sum_a \int d\vec{x}_1 \left\{ \delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \hat{h}\chi_a(\vec{x}_1) + \sum_b \int d\vec{x}_2 \left(\delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2) \right) - \sum_b \lambda_{ab} \delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_1) \right\} + C_{\mathcal{L}}^* \\
&= \sum_a \int d\vec{x}_1 \delta\chi_a^*(\vec{x}_1) \left\{ \hat{h}\chi_a(\vec{x}_1) + \sum_b \int d\vec{x}_2 \left(\chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2) \right) - \sum_b \lambda_{ab} \chi_b(\vec{x}_1) \right\} + C_{\mathcal{L}}^* = 0
\end{aligned}$$

Skoro $\delta\chi_a^*(\vec{x}_1)$ jest dowolne, wyrażenie w nawiasach klamrowych musi się zerować!

$$\begin{aligned}
0 &= \hat{h}\chi_a(\vec{x}_1) + \sum_b \int d\vec{x}_2 \left(\chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2) \right. \\
&\quad \left. - \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2) \right) - \sum_b \lambda_{ab} \chi_b(\vec{x}_1)
\end{aligned}$$

Pozostaje tylko jakoś ładniej to zapisać, by dostać znaną postać równania Hartree-Focka¹!

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_b \left(\hat{\mathcal{J}}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1) \right) \right] \chi_a(1) = \sum_b \lambda_{ab} \chi_b(1)$$

$$\left[\hat{h}(1) + \hat{J}(1) - \hat{K}(1) \right] \chi_a(1) = \sum_b \lambda_{ab} \chi_b(1)$$

$$\hat{f}(1) |\chi_a(1)\rangle = \sum_b \lambda_{ba} |\chi_b(1)\rangle$$

$$\hat{\mathcal{J}}_b(1) \chi_a(\vec{x}_1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(\vec{x}_2) \right] \chi_a(\vec{x}_1)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_b(1) \chi_a(\vec{x}_1) = \left[\int d\vec{x}_2 \chi_b^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_2) \right] \chi_b(\vec{x}_1)$$

Operatory $\hat{\mathcal{J}}_b(1)$ i $\hat{J}(1)$ nazywamy kulombowskimi (ten drugi *całkowitym*), $\hat{\mathcal{K}}_b(1)$ i $\hat{K}(1)$ - operatorami wymiennymi, zaś $\hat{f}(1)$ to operator Focka (fokian). Warto zauważyć, że operator wymienny działa w dość szczególny sposób - „wymienia” spinorbitale χ_a i χ_b . Działając na jakiś spinorbital, nie ogranicza się jedynie do przemnożenia go przez jakąś całkę (jak kulombowski), ale najpierw podmienia go na spinorbital oznaczony indeksem takim, jak operator.

¹...no, prawie - patrz następna strona.

Może też dziwić ostateczna postać równania - równania dla poszczególnych spinorbitali są ze sobą posprzęgane poprzez sumę po b po prawej stronie. Czy da się coś na to zaradzić, by otrzymać prostszą, tzw. *kanoniczną*², postać, zapisaną poniżej?

$$\hat{f}'(1) |\chi'_a(1)\rangle = \lambda'_a |\chi'_a(1)\rangle$$

Zobaczmy. Pomnożmy równanie Hartree-Focka z lewej strony przez spinorbital sprzężony i scałkujmy (pamiętamy o ortonormalności spinorbitali):

$$\langle \chi_c(1) | \hat{f}(1) | \chi_a(1) \rangle = \sum_b \lambda_{ba} \langle \chi_c(1) | \chi_b(1) \rangle \quad \text{vs.} \quad \langle \chi'_c(1) | \hat{f}'(1) | \chi'_a(1) \rangle = \lambda'_a \langle \chi'_c(1) | \chi'_a(1) \rangle$$


$$\langle \chi_c(1) | \hat{f}(1) | \chi_a(1) \rangle = \lambda_{ca} \quad \text{vs.} \quad \langle \chi'_c(1) | \hat{f}'(1) | \chi'_a(1) \rangle = \lambda'_a$$

Lub, macierzowo:

$$f = \lambda \quad \text{vs.} \quad f' = \lambda'$$

Jeżeli się nad tym chwilę zastanowimy, to w prawej, primowanej, wersji równania macierze są *diagonalne*! Przypomnijmy sobie wiadomości z zakresu diagonalizacji macierzy. Przeprowadzając tę operację na macierzy hermitowskiej, znajdowaliśmy macierz unitarną U (używaliśmy macierzy obrotu), którą „obkładaliśmy” naszą macierz. Tutaj chcemy zdiagonalizować macierz λ :

$$f' = U^\dagger f U = U^\dagger \lambda U = \lambda'$$

²Spinorbitale będące jej rozwiązaniami również nazywa się *spinorbitalami kanonicznymi*. 

W praktyce moglibyśmy to przeprowadzić, przemnażając wyznacznikową funkcję falową przez wyznacznik macierzy U :

$$\begin{aligned}
 |\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{M}) \\
 \mathbf{M} &= \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \\
 \mathbf{M}' = \mathbf{U}\mathbf{M} &= \begin{bmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{11} & \cdots & U_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{N1} & \cdots & U_{NN} \end{bmatrix} = \\
 &= \begin{bmatrix} \chi'_1(\vec{x}_1) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi'_1(\vec{x}_N) & \cdots & \chi'_N(\vec{x}_N) \end{bmatrix} \\
 \chi'_a &= \sum_b \chi_b U_{ba}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |\psi'(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{M}') = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{U}\mathbf{M}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\mathbf{U}) \det(\mathbf{M}) \\
 &= \det(\mathbf{U}) |\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)\rangle = e^{i\varphi} |\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)\rangle
 \end{aligned}$$

Skorzystaliliśmy tutaj z tego, że wyznacznik macierzy unitarnej to $e^{i\varphi}$:

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}$$

$$\det(\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}) = \det(\mathbf{U}^\dagger) \det(\mathbf{U}) = \det(\mathbf{U})^* \det(\mathbf{U}) = |\det(\mathbf{1})|^2 = 1$$

$$\det(\mathbf{U}) = e^{i\varphi}, \text{ bo } (e^{i\varphi})^* e^{i\varphi} = 1$$

Co ważne, dzięki zastosowaniu macierzy unitarnej nie zmienia się gęstość prawdopodobieństwa dla wyznacznika Slatera (tak jak i wartości oczekiwane operatorów):

$$|\psi'|^2 = |e^{i\varphi} \psi|^2 = |e^{i\varphi}|^2 |\psi|^2 = |\psi|^2$$

Mówimy, że nowa funkcja różni się od starej fazą. Jeżeli wstawimy nową funkcję do równania Hartree-Focka, rzeczywiście otrzymamy to co chcieliśmy:

$$\lambda'_{ab} = \langle \chi'_a(1) | \hat{f}(1) | \chi'_b(1) \rangle$$

$$\lambda'_{ab} = \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \langle \chi_c(1) | \hat{f}(1) | \chi_d(1) \rangle$$

$$= \sum_{cd} U_{ca}^* \lambda_{cd} U_{db}$$

$$\lambda' = \mathbf{U}^\dagger \lambda \mathbf{U}$$

Jedynym, czego musimy jeszcze dowieść, jest fakt, że użycie w ostatnim rachunku nowych spinorbitali nie zmieniło działania operatora Focka $\hat{f}(1)$ (w końcu operatory kulombowskie i wymienne zależą od spinorbitali!).

$$\begin{aligned}
 \sum_b \hat{J}'_b(1) &= \sum_b \int d\vec{x}_2 \chi_b'^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b'(\vec{x}_2) \\
 &= \sum_b \sum_{ac} U_{ab}^* U_{cb} \int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\vec{x}_2) \\
 &= \sum_{ac} \left[\sum_b U_{ab}^* U_{cb} \right] \int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\vec{x}_2) \\
 &= \sum_{ac} \left[(UU^\dagger)_{ac} \right] \int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\vec{x}_2) \\
 &= \sum_{ac} \delta_{ac} \int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_c(\vec{x}_2) \\
 &= \sum_a \int d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(\vec{x}_2) = \sum_a \hat{J}_a(1) = \sum_b \hat{J}_b(1)
 \end{aligned}$$

Analogicznie dla operatora wymiennego! Zatem $\hat{f}'(1) = \hat{f}(1)$. To, co ma pokazywać rachunek z czterech poprzednich slajdów to fakt, że mamy pewną swobodę w wyborze rozwiązań równania Hartree-Focka (co do części fazowej funkcji wyznacznikowej) i możemy wybrać takie (nadal najlepsze możliwe), które pozwolą nam zapisać równanie w prostszej (kanonicznej) postaci.

Podsumujmy: równanie Hartree-Focka to równanie, którego rozwiązaniami są najlepsze możliwe (dające najniższą wartość oczekiwaną energii) spinorbitale do konstrukcji wyznacznikowej funkcji falowej.

Możemy je wyprowadzić minimalizując wartość oczekiwaną energii elektronowej cząsteczki (zakładamy przybliżenie BO) dla wyznacznikowej funkcji falowej metodą mnożników nieoznaczonych Lagrange'a. Jako więzy bierzemy warunki ortonormalności spinorbitali.

Rozwiązania równania (spinorbitale) zachowują pewną dowolność - możemy wymieszać je między sobą (działając macierzą unitarną) tak, by równanie miało prostszą (kanoniczną) postać.

Niestety poszukiwane przez nas spinorbitale są jednocześnie potrzebne do wyznaczenia operatorów kulombowskich i wymiennych w fokianie! Z tego powodu równanie HF rozwiązujemy iteracyjnie (metodą pola samouzgodnionego, w skrócie SCF³) - bierzemy jakąś początkową postać spinorbitali (np. z metody Hückla), wyznaczamy operatory kulombowskie i wymienne, rozwiązujemy równanie otrzymując nowe (lepsze) spinorbitale i powtarzamy tak w kółko, aż spełnimy jakieś ustalone przez nas kryteria zbieżności.

Paweł Czachorowski. Zezwalam na dowolne wykorzystanie niniejszego pliku. Korzystałem z: Szabo A., Ostlund N., „Modern Quantum Chemistry”, Dover Publications, Revised ed. edition (June 8, 2012) (wersja elektroniczna)

³Od terminu angielskiego *Self Consistent Field*.

Reguły Slatera-Condon I reguła (w zasadzie już zrobiliśmy):

$$\langle \psi | \sum_i \hat{h}(i) \psi \rangle = \sum_a \langle a | \hat{h} | a \rangle$$

$$\langle \psi | \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} | \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_a \sum_b (\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle)$$

II reguła (wyznaczniki różnią się 1 spinorbitem)

$$\langle \psi | \sum_i \hat{h}(i) \psi_a^r \rangle = \langle a | \hat{h} | r \rangle$$

$$\langle \psi | \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_a^r \rangle = \sum_b (\langle ab | rb \rangle - \langle ab | br \rangle)$$

III reguła (wyznaczniki różnią się 2 spinorbitalami)

$$\langle \psi | \sum_i \hat{h}(i) \psi_{ab}^{rs} \rangle = 0$$

$$\langle \psi | \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} | \psi_{ab}^{rs} \rangle = \langle ab | rs \rangle - \langle ab | sr \rangle$$